

10/019313

JC13 Rec'd PCT/PTO 09 JAN 2002

DOCKET NO.: 217475US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Randolph HUGO et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/06749

INTERNATIONAL FILING DATE: July 14, 2000

FOR: REMOVAL OF MERCAPTANS FROM FLUID STREAMS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

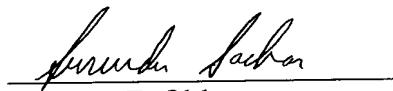
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 33 301.7	15 July 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/06749. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

SEARCHED SERIALIZED INDEXED

FILED FILED FILED

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PCT / EP 00/6749

REC'D 11 SEP 2000

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

EP 00/06749

Aktenzeichen: 199 33 301.7

Anmeldetag: 15. Juli 1999

EJKU

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus
Fluidströmen

IPC: B 01 D, C 07 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Faust

Faust

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere aus Kohlenwasserstoffgasen, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas, oder auch aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise LPG (liquefied petroleum gas).

10

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergase, wie z.B. CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

15 Bei den hier in Rede stehenden LPG- oder Gasströmen kann es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffgase aus einer Erdgasquelle, Synthesegase aus chemischen Prozessen oder etwa um Reaktionsgase bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl, handeln. Die Entfernung von
20 Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn üblicherweise enthält das Erdgas neben den oben aufge-
25 führten Schwefelverbindungen auch einen gewissen Anteil an mitgeführtem Wasser. In wässriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden.
30 Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff (H₂S), extrem toxisch.

Auch der CO₂-Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß
35 üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von CO₂ den Brennwert des Gases verringern und ebenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von
40 Sauergasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen oder LPG entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauergase enthaltende Fluidgemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels bei einer sogenannten Gaswäsche in Kontakt gebracht.

45

NAE 79/99/WA; 2202/cb; 15.07.99

Es existiert eine umfangreiche Patentliteratur zu Gaswaschverfahren und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedliche Typen von Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

5

zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauergase lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon 10 (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenlykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

15 Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei denen die Sauergase in einfacher entfernbarer Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten 20 wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauergasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/oder mittels Dampf abgestriptt werden können. Die Alkanolaminlösung wird durch das Erhitzen oder Strippen regeneriert, so daß sie wiederverwendet werden kann. Bevorzugte, beim Entfernen von 25 Sauergasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Diglycolamin (DGA) und Methyldiethanolamin (MDEA).

30 Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO₂-Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm_v CO₂). Für das Entfernen von H₂S aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen CO₂-Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der 35 Lösung zum Entfernen von H₂S durch eine beschleunigte Absorption von CO₂ stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große Mengen an Dampf benötigt.

40 Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 322 924 ist beispielweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H₂S aus Gasgemischen, die H₂S und CO₂ enthalten.

45 In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylal-

kanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivate zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

5

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschlösungen zum Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wäßrige Lösung von etwa 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 10 mol/l Piperazin als Absorptionsbeschleuniger (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Das Entfernen von CO₂ und H₂S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 4,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031, CA 1 291 321 und CA 1 295 810. Das Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Gasströmen wird in diesen Schutzrechten nicht erwähnt.

Mercaptane sind substituierte Formen von H₂S, bei denen eines der Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest R ersetzt ist.

Ihre allgemeine Formel lautet daher: RSH. Die Eigenschaften der Mercaptane hängen weitgehend von der Länge der Kohlenwasserstoffkette ab. Mercaptane wirken in wäßriger Lösung ebenfalls als Säure, jedoch wesentlich schwächer als beispielsweise H₂S. Mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette verhalten sich Mercaptane daher wie Kohlenwasserstoffe, was ihre Entfernung aus Kohlenwasserstoffgasströmen besonders schwierig gestaltet. So wird beispielsweise in der Literatur berichtet, daß mit MEA- und DEA-Lösungen ca. 45 bis 50% Methylmercaptan, aber nur noch 20 bis 25% Ethylmercaptan und nur noch 0 bis 10% Propylmercaptan entfernt werden können (A. Kohl, R. Nielsen: "Gas Purification", 5th Edition, 1997, S.155). In "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4: "Gas Treating and Liquid Sweeting", 4th Ed., J.M. Campbell & Company, 1998, wird auf S. 51 berichtet, daß wäßrige Aminlösungen nicht oder nur eingeschränkt zum Entfernen von Mercaptanen aus Gasströmen geeignet sind. Mercaptane kommen in einigen Erdgasquellen, insbesondere auf dem nordamerikanischen Kontinent vor und sind typischerweise in den meisten flüssigen oder verflüssigten raffinierten Kohlenwasserstoffprodukten (LPG) enthalten. Auch Mercaptane müssen jedoch aufgrund ihrer korrosiven und übelriechenden Eigenschaften aus Kohlenwasserstoffgasen oder -flüssigkeiten weitgehend entfernt werden. Üblicherweise sollen aufbereitete und gereinigte Kohlenwasserstoffe, wie sie etwa für Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden, nicht mehr als 1 - 20 ppm Mercaptane enthalten.

Zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedlichste Lösungsansätze vorgeschlagen:

5 In dem US-Patent US 4,808,765 wird ein dreistufiger Prozeß zur Entfernung von Sauergasen aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom beschrieben. In einem ersten Absorptionsprozeß werden in einem wässrigen Lösungsmittel, welches MDEA als selektives H₂S-Absorptionsmittel und DIPA als selektives COS-Absorptionsmittel 10 enthält, H₂S weitgehend und COS teilweise entfernt. In einem zweiten Prozeßschritt, welcher eine wässrige alkalische Lösung eines primären Alkanolamins als Waschlösung verwendet, wird ein Großteil des restlichen COS entfernt. Im dritten Schritt schließlich werden Mercaptane mit Hilfe einer wässrigen Alkalilösung (NaOH) 15 entfernt. Dieses Verfahren ist apparativ sehr aufwendig, da die einzelnen Waschlösungen separat regeneriert werden müssen. Auch der Kohlenwasserstoffgasstrom muß anschließend noch mit Wasser gewaschen werden, um Reste der Alkalilösung zu entfernen.

20 In dem US-Patent 4,462,968 wird darauf hingewiesen, daß herkömmliche Alkanolamin-Lösungen zwar H₂S bis auf Konzentrationen von weniger als 4 ppm entfernen können, daß diese Verfahren jedoch zum Entfernen von Mercaptanen nicht geeignet sind. US 4,462,968 schlägt daher eine Waschlösung zum Entfernen von Mercaptanen vor, 25 die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht. Dieses Verfahren kann jedoch nur bei Gasströmen mit einem Schwefelgehalt von maximal 50 ppm in einem einstufigen Prozeß angewandt werden. Bei höherem Schwefelgehalt muß ein zweistufiger Prozeß durchgeführt werden, bei welchem zunächst H₂S mit Hilfe einer Alkanol- 30 amin-Waschlösung entfernt wird, während in der zweiten Stufe Mercaptane, Sulfide und Disulfide mit einer wasserstoffperoxidhaltigen Waschlösung beseitigt werden.

35 In dem US-Patent 4,484,934 wird ein physikalisches Lösungsmittel zum Entfernen von Mercaptanen und anderen Schwefelverbindungen aus einem Gasstrom beschrieben, welches aus unverdünntem Methoxyethyl-Pyrrolidon besteht. Weiterhin wird ein Lösungsmittel beschrieben, welches aus Wasser, Amin und Methoxyethyl-Pyrrolidon 40 besteht.

Schließlich wird in der internationalen Patentanmeldung WO 95/13128 ein Verfahren und ein Lösungsmittel zur Absorption von Mercaptanen aus Gasströmen beschrieben, wobei die Waschlösung einen Polyalkylenglykol-Alkylether, beispielsweise Methoxytrigly-

kol, ein sekundäres Monoalkanolamin und ggf. weitere Amine, wie MDEA oder DEA umfaßt.

Die Verwendung eines physikalischen Lösungsmittels wie Methoxy-
5 triglykol zur Beseitigung von Mercaptanen aus Gasströmen ist je-
doch mit Nachteilen behaftet. Physikalische Lösungsmittel werden
typischerweise im Überschuß gefahren, so daß nicht nur Mercaptane
sondern auch ein großer Anteil von Wertprodukt, im Fall von Erd-
gas also Kohlenwasserstoffgase, in dem Lösungsmittel absorbiert
10 werden. Die mit steigendem Druck zunehmende Absorption von Koh-
lenwasserstoffen ist besonders bei einer unter hohem Druck be-
triebenen Erdgaswäsche nachteilig. Das absorbierte Wertprodukt
wird dann nämlich entweder als Flashgas verbrannt und geht somit
verloren oder wird zum Absorber-Feed zurückgeführt, was wegen der
15 erforderlichen Rekompression und wegen der Erhöhung des internen
Stroms zu einer Vergrößerung der Anlage und zu höheren Betriebs-
kosten führt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zu-
20 grunde, ein Verfahren zum Entfernen von Sauergasbestandteilen aus
gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffströmen anzugeben,
welches neben anderen Sauergasbestandteilen auch Mercaptane zu-
verlässig entfernt und dabei einfach und kostengünstig realisier-
bar ist.

25 Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren des vorliegenden
Anspruchs 1. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Entfernen von
Mercaptanen aus einem Fluidstrom bereitgestellt, welcher Mercap-
tane und weitere Sauergase, insbesondere CO₂ und/oder H₂S, ent-
30 hält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- oder Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt,
die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen
enthält und wobei man der Absorptions- oder Extraktionszone so-
viel Waschflüssigkeit zuführt, daß zumindest CO₂ und H₂S im we-
35 sentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Der
innige Kontakt von Fluidstrom und Waschflüssigkeit in der Absorp-
tionszone sorgt dafür, daß Mercaptane und andere Sauergase von
der Waschflüssigkeit aufgenommen werden. Anschließend trennt man
den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüs-
40 sigkeit voneinander und führt den Fluidstrom und die Waschflüs-
sigkeit aus der Absorptions- oder Extraktionszone ab. Die mit
Mercaptanen und anderen Sauergasbestandteilen beladene und aus
der Absorptionszone abgeföhrte Waschflüssigkeit wird üblicher-
weise anschließend regeneriert. Die regenerierte Waschflüssigkeit
45 kann dann in einem Kreislaufsystem der Absorptionszone wieder zu-
geführt werden.

Ein Fluidstrom kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoffstrom sein. Erdgas ist ein typisches Beispiel eines Gasstroms, während LPG ein Beispiel eines Flüssigkeitststroms ist.

5

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Waschflüssigkeit bevorzugt eine wäßrige Lösung und enthält besonders vorteilhaft 10 bis 70 Gew.% des aliphatischen Alkanolamins. Wenn im vorliegenden Zusammenhang von einem aliphatischen Alkanolamin die Rede ist, so 10 kann dies auch ein Gemisch von unterschiedlichen Alkanolaminen bedeuten, wobei sich die vorstehend angegebenen prozentualen Angaben dann auf den Gesamtgehalt an Alkanolamin beziehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber bekannten 15 Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen dadurch aus, daß die verwendete Waschflüssigkeit nur einen geringen Anteil, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, eines physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält. Besonders bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit keines der üblichen physikalische Lösungsmittel 20 für Mercaptane. Während Mercaptane und andere Sauergase auch in Wasser und in Alkanolaminen eine gewisse Löslichkeit besitzen, so werden diese nicht als physikalische Lösungsmittel im eigentlichen Sinn angesehen. Vielmehr sollen unter dem Begriff "physikalisches Lösungsmittel" im vorliegenden Zusammenhang insbesondere 25 die typischen bei der Gaswäsche verwendeten physikalischen Lösungsmittel, wie Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan), aliphatische Säureamide, NMP, N-alkylierte Pyrrolidone, Methanol oder Alkyl- oder Dialkylether von Polyethylenglycol verstanden werden. Derartige Lösungsmittel werden bei der erfindungsgemäßen Wasch- 30 flüssigkeit vorzugsweise nicht verwendet, da die erfindungsgemäß vorgesehene Überschußfahrweise mit einem zu hohen Verlust am Wertprodukt Kohlenwasserstoffgas verbunden wäre.

Wäßrige Alkanolamin-Lösungen wurden bisher lediglich zum Entfernen von H₂S und CO₂ verwendet. Überraschenderweise ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, mit diesen an sich bekannten Waschflüssigkeiten auch Mercaptane aus Fluidströmen abzureichern. Besonders überraschend ist für den Fachmann die der Erfahrung zugrundeliegende Beobachtung, daß es ausreicht, eine Absorptions- 40 kolonne so auszulegen, daß - soweit im Feedgas vorhanden - CO₂ und - soweit ebenfalls im Feedgas vorhanden - H₂S im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Die dazu erforderliche Menge an Waschflüssigkeit führt dann gleichzeitig zu einer weitgehenden Beseitigung von Mercaptanen aus dem Fluidstrom. 45 Beispielsweise kann bei Erdgas mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Verringerung des Mercaptangehalts von 75 % bis 95 % erreicht werden, was in der Literatur für eine sogenannte Aminwä-

sche, also eine Wäsche mit einer wässrigen Aminlösung als Waschflüssigkeit, schlicht als unmöglich angesehen wird.

Das Entfernen von CO₂ und H₂S aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Fluidstrom ist dem Fachmann geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Programme, die ausgehend von vorgegebenen Anlagenparametern und gewünschten Spezifikationen des gereinigten Gases oder LPG's, die Betriebsparameter für eine bestimmte Waschflüssigkeit berechnen können (beispielhaft sei hier das Programm TSWEET von Brian Research & Engineering genannt). Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, die Betriebsparameter so auszulegen, daß CO₂ und H₂S aus einem vorgegebenen Fluidstrom beispielsweise bis auf höchstens 500 ppm, bevorzugt auf 50 ppm CO₂ bzw. höchstens 10 ppm, bevorzugt 4 ppm H₂S abgereichert werden. Mit der daraus berechenbaren erforderlichen Waschflüssigkeitsmenge werden erfundungsgemäß auch der größte Teil der im Fluidstrom enthaltenen Mercaptane abgereichert.

Mit dem erfundungsgemäßen Verfahren können Mercaptane weitgehend aus dem Fluidstrom entfernt werden, während gleichzeitig nur relativ geringe Mengen an gasförmigen bzw., im Fall von LPG, flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Waschflüssigkeit gelöst werden. Es geht also kaum Wertprodukt verloren und die Nachteile der herkömmlich zur Mercaptanentfernung verwendeten physikalischen Lösungsmittel werden vermieden. Typischerweise enthält die aus dem Absorptionsbereich abgeföhrte Waschflüssigkeit weniger als 1 Gew.% Kohlenwasserstoffe, bevorzugt weniger als 0,3 Gew.% Kohlenwasserstoffe und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.% Kohlenwasserstoffe.

Die Erfinder konnten feststellen, daß zur effektiven, d.h. weitgehenden Mercaptanentfernung alle Sauergaskomponenten (beispielsweise bei einem Erdgasstrom hauptsächlich CO₂, H₂S, COS sowie Methyl-, Ethyl- und Propylmercaptan) entfernt werden müssen. Es gelingt nicht, Mercaptane weitgehend zu entfernen, während beispielsweise CO₂ oder H₂S nur unvollständig entfernt werden und etwa noch im Prozentbereich im behandelten Gas vorhanden sind.

Die Absorption der einzelnen Komponenten erfolgt grob gesagt in der Reihenfolge der Säurestärke, d.h. im wesentlichen in der Reihenfolge H₂S, CO₂, COS, Mercaptane. Da die Mercaptane als sehr schwache Säure gewissermaßen als letzte Komponente von der Waschflüssigkeit absorbiert werden, wird erfundungsgemäß daher vorgeschlagen einen Überschuß an Waschflüssigkeit anzubieten, um neben H₂S, CO₂ und COS auch noch die Mercaptane absorbieren zu können. Die Erfinder stellten bei zu geringem Lösungsmittelleinsatz eine Verdrängung der Mercaptane durch die stärkeren Säuren fest, mit dem Ergebnis, daß nur wenig Mercaptane absorbiert wurden. Typi-

sche Werte, wie sie erfindungsgemäß etwa zur Erdgaswäsche gewählt werden, liegen häufig im Bereich zwischen 10 und 50 Liter Waschflüssigkeit pro Kubikmeter (s.t.p.) Sauergas im Gasstrom (m^3 s.t.p. = m^3 bei 0 °C und 101,325 kPa (1,01325 bar abs.)). Eine

5 exakte Definition des Überschusses lässt sich jedoch nicht geben, da die Absorption von Sauergasbestandteilen in der erfindungsgemäß vorgesehenen Waschflüssigkeit nicht exakt stöchiometrisch erfolgt. Insbesondere orientiert sich das optimale Verhältnis von Waschflüssigkeit zu dem Sauergasanteil im Feedgas bzw. im Feed-
10 LPG an den Gleichgewichtsbedingungen, die von den jeweiligen Betriebsparametern, im Fall einer Gaswäsche insbesondere von der Feedgastemperatur und dem Feedgasdruck, der Feedgaszusammensetzung, der Temperatur der (regenerierten) Waschflüssigkeit, der Restbeladung der Waschflüssigkeit, der Absorbersumpftemperatur,
15 der Trennleistung der Kolonne (Packungshöhe bzw. Anzahl der Böden) usw. abhängen (wobei die Absorbersumpftemperatur üblicherweise kein freier Parameter ist, sondern sich aus der Absorptionswärme ergibt). Ausgehend von den beschriebenen grundsätzlichen Überlegungen kann der Fachmann den erforderlichen Überschuß an
20 Waschflüssigkeit für die jeweiligen Betriebsbedingungen beispielsweise mit dem obenerwähnten Programm TSWEET berechnen und die Betriebsbedingungen ausgehend von den berechneten Werten anhand weniger Versuchsreihen in der Praxis optimieren.

25 Zwar existieren keine kommerziellen Programm zur Mercaptanentfernung mit einer Aminwäsche, da bislang Aminwäschen als für diesen Zweck ungeeignet angesehen wurden. Mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren lässt sich die Mercaptanentfernung aber auf die Entfernung der herkömmlicherweise mit einer Aminwäsche ent-
30 fernbaren Sauergase CO₂ und H₂S zurückführen. Beispielsweise kann man mit dem Programm TSWEET eine Waschflüssigkeitsmenge berechnen, mit der eine 95 %ige Entfernung von CO₂ und H₂S erreicht wird. Diese theoretisch ermittelte Lösungsmittelmenge wird dann erfindungsgemäß um 5 bis 30 %, bevorzugt 10 bis 20 % erhöht. Mit
35 diesem Überschuß kann nun auch der größte Teil der in dem Fluidstrom enthaltenen Mercaptane entfernt werden.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet, wobei die Verwendung von MDEA besonders bevorzugt ist.

Vorteilhaft enthält die Waschflüssigkeit außerdem 0 bis 20 Gew.% eines primären oder sekundären Amins als Aktivator, insbesondere eines primären oder sekundären Alkanolamins oder eines gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält. Vorteilhaft ist

der Aktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin. Als bevorzugter Aktivator wird in dem erfundungsgemäßen Verfahren Piperazin in einer Konzentration von 5 0,5 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt von 3 bis 8 Gew.% verwendet.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt 20 im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im 25 letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit kann 35 regeneriert und anschließend mit verringriger Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann 40 beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie lässt sich beispielweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

10

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flashbehälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vor-entspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Ab-10 sorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungs-kolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungspro-zeß werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inert-gase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgen-15 den Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung können bei der Regeneration weitere Sauergase aus der Waschflüs-sigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschflüssigkeit und ein 20 Strippungsmittel, vorteilhaft ein heißes Gas, wobei Wasserdampf bevorzugt ist, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packun-gen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

25 Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinander-folgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit mit Sauergasbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine 30 Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Strippung durch-geführt, wobei die beladene Waschflüssigkeit über eine Entspan-nungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungs-kolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird. Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszu-35 waschenden sauren Gase hohe Partialdrücke aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß-40 ßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Rege-nationsvorgangs erhältlich und weisen ein abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Ver-45 fahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Ent-

11

spannungskolonne und vor der Stripping, und einem zweiten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach der Stripping erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

5 Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne, sowie durch anschließende Stripping durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonne und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Stripping stammen.

10 15 Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauer-

20 20 gasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspannungs- und Strippingsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Erfindungsgemäß wird außerdem vorgeschlagen, an sich bekannte aktivierte wässrige Methyldiethanolamin-Lösungen, welche bisher lediglich zum Entfernen von CO₂ und H₂S aus Gasströmen verwendet wurden, auch zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen zu benutzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch die Verwendung einer aktivierten wässrigen MDEA-Lösung zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere aus Kohlenwasserstoffgasen wie Erdgas oder aus LPG. Derartige Waschflüssigkeiten werden als hochkonzentrierte Lösung beispielsweise unter dem Markennamen aMDEA® (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland) mit Piperazin als Aktivator vertreiben. Der Anwender verdünnt die hochkonzentrierte Lösung soweit mit Wasser bis die Lösung in etwa folgende Zusammensetzung aufweist: 10 bis 70 Gew.% Methyldiethanolamin, zwi-

12

schen 0,5 und 15 Gew.% Piperazin und zwischen 30 und 60 Gew.% Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung näher erläutert. Die Figur der Zeichnung zeigt ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regeneration der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt.

10

Bezugnehmend auf die Figur erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercapatanen und weitere Sauergase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

15

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergase wie H₂S, CO₂ und Mercaptane umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne 20 können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sauergasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über 25 eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Sieb- oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 30 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenböden ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensatleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behan- 35 delte Gas geleitet wird.

Der von Sauergasbestandteilen einschließlich der Mercaptane weitgehend befreite Erdgasstrom verläßt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfabzug 16. In der Leitung 16 kann - insbesondere 40 wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschflüssigkeit aus dem Gasstrom entfernt.

Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

5

Die sauergashaltige Waschflüssigkeit verläßt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonne 20. In der Entspannungskolonne 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Kohlenwasserstoffe aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Kohlenwasserstoffe können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich aber dadurch aus, daß die der Anteil an absorbierten Kohlenwasserstoffen in der die Absorptionskolonne 11 verlassenden Waschflüssigkeit trotz des Überschußangebots an Waschflüssigkeit sehr gering ist. Auf eine aufwendige Rückführung der Kohlenwasserstoffe von der Entspannungskolonne 20 in die Absorptionskolonne 11 kann daher meist verzichtet werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungskolonne 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonne 20 abgezogen werden.

25 Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d.h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauergase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, 30 über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonne 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungskolonne zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die 35 Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungskolonne 23 über eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeföhrten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. In der Leitung 28 kann ein Zwischenbehälter 31 vorgesehen sein, in welchem gegebenenfalls die Hydrolyse von COS durchgeführt wird. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauergasbestandteile aus 40 der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Sauergasbestandteile über eine Leitung 34 in

14

den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Striprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 ange deutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die 10 Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauergasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte 15 Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauergase auf nehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschflüssigkeit auf die erforderliche Zulauftemperatur abkühlt. Ebenso kön nen 20 Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschflüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

Im Bereich der Leitungen 43,13 können auch (nicht dargestellte) 25 Zuleitungen für frische Waschflüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschflüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung 30 der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosselein richtungen reguliert werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen näher erläutert.

35

Beispiele:

Beispiel 1: Pilotanlage zur Reinigung von Erdgas

40 Eine Pilotanlage zur Erdgasreinigung, bestehend aus einer Absorptionskolonne und einer Strippkolonne zur Regenerierung der Wasch flüssigkeit, wurde mit 200 m³ / h (s.t.p.) Erdgas als Feedgas be schickt. Bei einem Druck von 6 MPa (60 bar abs.) und einer Tempe ratur von 40 °C enthielt das Feedgas die folgenden sauren Bestand 45 teile: 9,52 % (v/v) H₂S, 2,99 % (v/v) CO₂ und 144 ppm_v CH₃SH. Der Absorptionsbereich der Kolonne wurde von einer 9 m hohen, regel losen Schüttung aus 25 mm Füllkörpern (IMTP 25, Fa. Norton) ge

15

bildet. Die Absorberkopftemperatur (d.h. die Temperatur der eingeleiteten, regenerierten Waschflüssigkeit) betrug 40 °C.

Das Gas wurde mit 0,875 m³/h einer Waschlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte: 38,1 Gew.-% MDEA, 3,5 Gew.-% Piperasin und 58,4 Gew.-% Wasser. Es wurde eine praktisch komplett regenerierte Waschflüssigkeit verwendet. Die Restbeladung der Waschflüssigkeit war geringer als 2 m³ Sauergasse pro 1.000 kg Waschflüssigkeit.

10

Das am Kopf der Absorptionskolonne abgezogene Reingas enthielt 0 % CO₂, 5,3 ppm_v H₂S, 26 ppm_v CH₃SH. Es konnten also 84,2 % des im Feedgas enthaltenen CH₃SH entfernt werden.

15 Beispiel 2: Kommerzielle Anlage zur Reinigung von Erdgas

Eine kommerzielle Anlage zur Erdgasreinigung, bestehend aus einer Absorptionskolonne mit 20 Böden, einer Flash-Kolonne und einer Strippkolonne, wurde mit 53.625 m³ /h (s.t.p.) Erdgas als Feedgas beschickt. Bei einem Druck von 5,77 MPa (57,7 bar abs.) und einer Temperatur von 30 °C enthielt das Feedgas die folgenden sauren Bestandteile: 11,92 % (v/v) H₂S, 5,86 % (v/v) CO₂, 37 ppm_v CH₃SH, 6,1 ppm_v C₂H₅SH und 3,3 ppm_v C₃H₇SH. Die Absorberkopftemperatur betrug 48 °C.

25

Das Gas wurde mit 180 m³/h einer Waschlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte: 33,5 Gew.-% MDEA, 6,5 Gew.-% Piperasin und 60,0 Gew.-% Wasser. Auch hier wurde eine praktisch komplett regenerierte Waschflüssigkeit verwendet. Die Restbeladung der Waschflüssigkeit betrug wieder weniger als 2 m³ Sauergase pro 1.000 kg Waschflüssigkeit.

Das Reingas enthielt 0,37 % CO₂, 3,0 ppm_v H₂S, 2,5 ppm_v CH₃SH, 1,0 ppm_v C₂H₅SH und 1,0 ppm_v C₃H₇SH. Es wurden 94,4 % des im Feedgas enthaltenen CH₃SH, 86,6 % des C₂H₅SH und 75,6 % des C₃H₇SH entfernt.

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercaptane
5 und weitere saure Gase, insbesondere CO₂ und/oder H₂S, enthal-
tenden Fluidstrom, wobei man
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt
bringt, die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 -
10 12 C-Atomen enthält, wobei man der Absorptions- bzw. Extraktionszone soviel Waschflüssigkeit zuführt, daß zumindest CO₂ und H₂S im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden, und
den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit bezogen auf die zu entfernenden sauren Gase
20 einen Überschuß des aliphatischen Alkanolamins enthält.
- 25 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit 10 bis 70 Gew.-% des Alkanolamins enthält.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit maximal 5 Gew.-% eines physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält.
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin verwendet.
- 35 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit außerdem 0 bis 20 Gew.-% eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält,
40 insbesondere eines primären oder sekundären Alkanolamins oder eines gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält.

45

NAE 79/99/WA; 2202/cb; 15.07.99

2

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin.

5

9. ~~Verwendung von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen.~~

10 10. Verwendung eines Gemisches von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin und mindestens einem als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen.

15

11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin ist.

20

12. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist.

25 13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zwischen 10 und 70 Gew.-% Methyldiethanolamin, zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Piperazin und Wasser enthält.

30

35

40

45

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen
5 von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere
aus Kohlenwasserstoffgasen, wie beispielsweise Erdgas, Synthese-
gas aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas,
oder auch aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise
LPG (liquefied petroleum gas). Erfindungsgemäß bringt man einen
10 derartigen Fluidstrom in einer Absorptions- oder Extraktionszone
mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt, die wenigstens ein
aliphatisches Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen enthält. Man führt
der Absorptions- oder Extraktionszone soviel Waschflüssigkeit zu,
daß zumindest CO₂ und H₂S im wesentlichen vollständig aus dem
15 Fluidstrom entfernt werden. Anschließend trennt man den weitge-
hend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüssigkeit
voneinander und führt den Fluidstrom und die Waschflüssigkeit aus
der Absorptionszone ab. Bei weitgehend vollständiger Entfernung
von CO₂ und H₂S wird auch der größte Teil der Mercaptane aus dem
20 Gasstrom entfernt, ohne daß sich ein nennenswerter Anteil der
Kohlenwasserstoffgase in der Waschflüssigkeit löst.

25

30

35

40

45

1/1

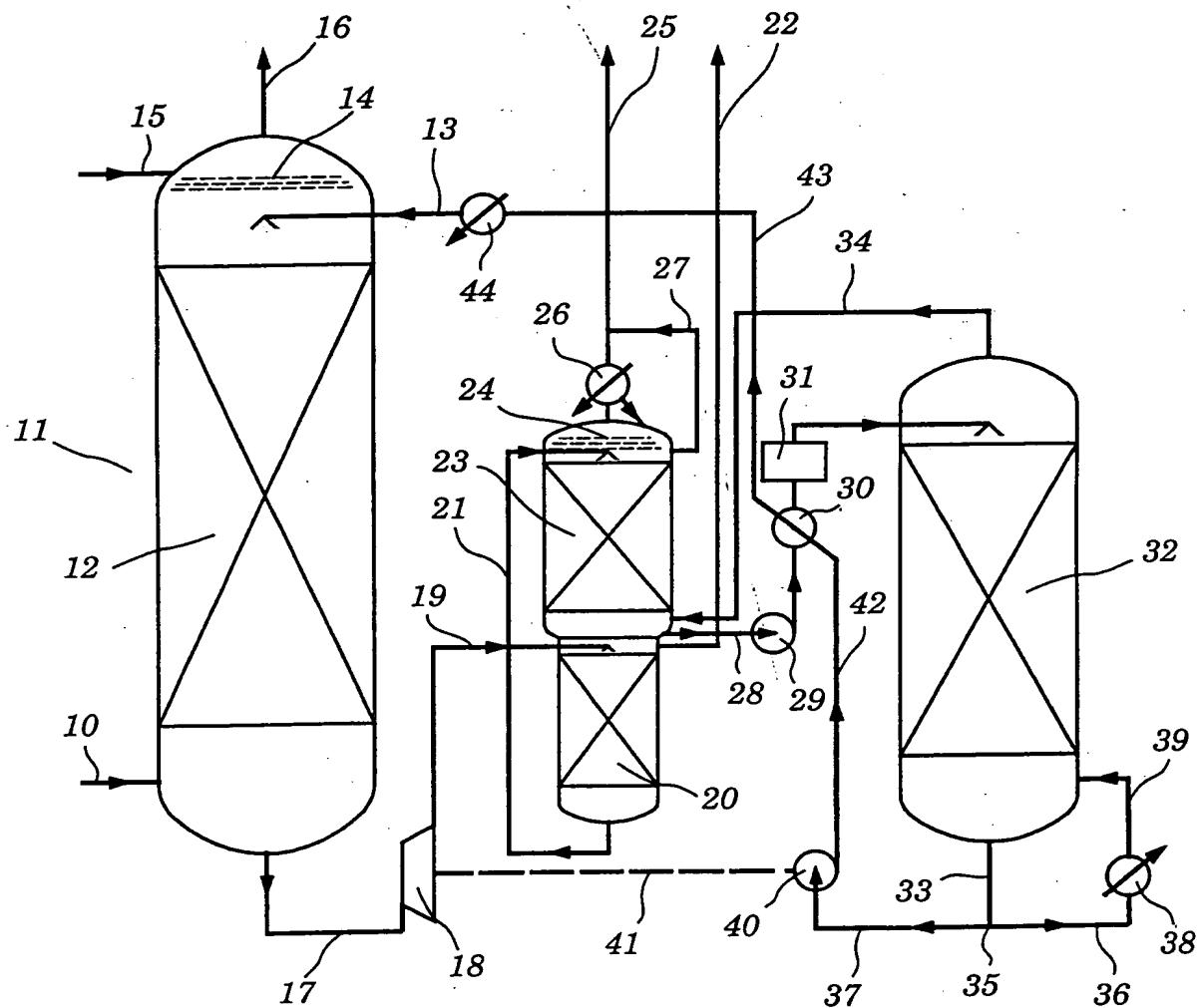


Fig.